

POLYETHYLENE OXIDE-POLYSILOXANE POLYMER

Publication number: JP1182325

Publication date: 1989-07-20

Inventor: HONDA KENJI; FUJITA MAKOTO; OGAKI KATSUHIKO

Applicant: SAGAMI CHEM RES

Classification:

- International: C08G77/46; C08G65/00; C08G77/42; H01B1/06;
H01M6/18; C08G65/00; C08G77/00; H01B1/06;
H01M6/18; (IPC1-7): C08G65/00; C08G77/46

- European:

Application number: JP19880004991 19880114

Priority number(s): JP19880004991 19880114

Report a data error here

Abstract of JP1182325

PURPOSE: To obtain the chemically stable title polymer having self-supportable film-forming ability and suitable for a solid electrolyte for electrochemical element, by reacting a specific oligoethylene oxide derivative with a specific metal-containing compound.

CONSTITUTION: 1 mol oligoethylene oxide derivative (preferably oligoethylene glycolbis[3-(diethoxymethylsilyl)propyl] ether, etc.) expressed by formula I (R1 is alkyl, etc.; R2 is alkoxy; R3 is alkyl, etc.; n is 2-50) is reacted with a metal-containing compound (preferably tetraethoxysilane, etc.) expressed by formula II (R6 is alkyl, etc.; R7 is H, alkyl, etc.; M is Si or Ti; m is 0-2), preferably of 0.1-1 mol, preferably in the presence of an acid or basic catalyst and water at ambient temperature -60 deg.C to provide the aimed polymer.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

② 公開特許公報(A) 平1-182325

⑪ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)7月20日

C 08 G 77/46
65/00

NUK

6609-4J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 ポリエチレンオキシド-ポリシロキサン重合体

⑮ 特 願 昭63-4991

⑯ 出 願 昭63(1988)1月14日

⑰ 発 明 者 本 田 憲 治 神奈川県相模原市南台1-9-2
⑰ 発 明 者 藤 田 誠 神奈川県相模原市南台1-9-1
⑰ 発 明 者 大 柿 克 彦 神奈川県相模原市西大沼5-3-6
⑱ 出 願 人 財団法人相模中央化学 東京都千代田区丸の内1丁目4番5号
研究所
⑲ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

明 細 書

表わし; Mはケイ素原子またはチタン原子を

1. 発明の名称

表わす。

ポリエチレンオキシド-ポリシロキサン
重合体

で示される含金属化合物と反応させることにより
得られるポリエチレンオキシド-ポリシロキサン
重合体。

2. 特許請求の範囲

3. 発明の詳細な説明

一般式 (I) $(R^1)_n R^2 Si(CH_3)_2(OCH_2CH_2)_m OR^3$

〔産業上の利用分野〕

式中、nは2~50の整数を表わし; R¹は
アルキル基、アリール基またはアルコキシ基
を表わし; R²はアルコキシ基を表わし; R³
はアルキル基または式-(CH₂)₄Si(R⁴)₃
R⁴の基を表わし; ここでR⁴はアルキル基、
アリール基またはアルコキシ基を表わし、
R⁴はアルコキシ基を表わす。

本発明はポリエチレンオキシド-ポリシロキサ
ン重合体に関し、更に詳しくは、一般式

(I) $(R^1)_n R^2 Si(CH_3)_2(OCH_2CH_2)_m OR^3$ (I)

式中、nは2~50の整数を表わし; R¹は
アルキル基、アリール基またはアルコキシ基
を表わし; R²はアルコキシ基を表わし; R³
はアルキル基または式-(CH₂)₄Si(R⁴)₃
R⁴の基を表わし、ここでR⁴はアルキル基、
アリール基またはアルコキシ基を表わし、
R⁴はアルコキシ基を表わす。

で示されるオリゴエチレンオキシド誘導体を一般
式

で示されるオリゴエチレンオキシド誘導体を一般
式

(II) $(R^1)_m M(OR^1)_{3-m}$ (II)

(I) $(R^1)_n R^2 Si(CH_3)_2(OCH_2CH_2)_m OR^3$ (I)

式中、mは0、1または2を表わし; R¹は
アルキル基またはアリール基を表わし; R²
は水素原子、アルキル基またはアリール基を

式中、 m は0、1または2を表わし； R^1 はアルキル基またはアリール基を表わし； R^2 は水素原子、アルキル基またはアリール基を表わし； M はケイ素原子またはチタン原子を表わす、

で示される合金化合物と反応させることにより得られるポリエチレンオキシド-ポリシロキサン重合体（以下、これをPEOSと略称する）に関する。

本発明のPEOSは、支持塩となる電解質を溶解させることにより、たとえばエレクトロクロミック素子（ECD）あるいは2次電池などの電気化学素子用の固体電解質として有用である。

〔従来技術〕

従来、固体電解質としては α -AgIのような無機結晶が知られているが、加工性等の点で問題がある。近年、ポリエチレンオキシド鎖を主骨格とする高分子固体電解質が開発され、実用化されつつある。なかでも、ポリシロキサン-ポリエチレンオキシド複合系固体電解質は、シロキサン鎖

8（1986）参照］等が知られている。しかしながら、これらの固体電解質は、自立性膜になりにくく、電気化学素子構築には不利である。また、上記（i）～（iii）の固体電解質は加水分解を受けやすいSi-O-C結合を含むため、化学的に不安定である。さらに上記（iv）の固体電解質は、合成の際触媒として用いる遷移金属錯体の除去が困難なためエレクトロクロミック（EC）材料としては不向きである。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明者らはこのような従来法の欠点を克服し、自己支持性膜を形成することが可能であり、化学的に安定でかつEC材料として有用な新規ポリシロキサン-ポリエチレンオキシド系固体電解質を工業的に合成する方法について鋭意検討を重ねた結果、今回、前記のPEOSが所望の固体電解質として極めて有用であることを見出し、本発明を完成するに至った。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明により提供されるPEOSは、下記式

部位の性質によりガラス転移点（ T_g ）が低く、一般に高いイオン伝導度を示すことが明らかになってきた。従来、このようなポリシロキサン-ポリエチレンオキシド系固体電解質としては、（i）ジメチルジクロロシランとポリエチレングリコールとを融合させ得られる高分子化合物〔J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 22, 659（1984）参照〕；（ii）ポリメチルシロキサンにポリエチレングリコールモノメチルエーテルをグラフトさせ得られる高分子化合物〔Polym. Commun., 27, 98（1986）；Macromol. Chem., Rapid Commun., 7, 115（1986）参照〕；（iii）テトラエトキシシランとポリエチレングリコールとを融合させ得られる高分子化合物〔J. Non-Crystal Solids, 82, 210（1986）参照〕；（iv）ポリメチルシロキサンにポリエチレングリコール類のモノアリルエーテル、モノメタクリラート、ジメタクリラート等を反応させ得られる高分子化合物〔Polymer Prepr., Japan, 35, 77



式中、 n は2～50、好ましくは2～30、さらに好ましくは5～20の整数を表わし；

R^1 はアルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表わし； R^2 はアルコキシ基を表わし； R^3 はアルキル基または式 $-(CH_2)_n-Si(R^4)_3$ の基を表わし、ここで R^4 はアルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表わし、 R^5 はアルコキシ基を表わす、

で示されるオリゴエチレンオキシド誘導体と下記



式中、 m は0、1または2を表わし； R^1 はアルキル基またはアリール基を表わし； R^2 は水素原子、アルキル基またはアリール基を表わし； M はケイ素原子またはチタン原子を表わす、

で示される合金化合物との反応により得られるポリエチレンオキシド-ポリシロキサン誘導体である。

本明細書において、「アルキル基」は直鎖状または分枝鎖状のいずれのタイプのものであってもよく、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル基等が挙げられ、中でも炭素原子数が6個以下、好ましくは4個以下の低級アルキル基が好適である。また、「アルコキシ基」はアルキル部分が上記の意味を有するアルキルオキシ基であり、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、ヘキソキシ基等が挙げられる。

さらに「アリール基」は単環式及び多環式のいずれのタイプのものであってもよく、例えば、フェニル、トリル、キシリル、ナフチル基等が含まれる。

しかし、上記式(1)のオリゴエチレンオキシド誘導体の具体例としては、オリゴエチレングリコールビス[3-(ジエトキシメチルシリル)プロピル]エーテル($n=2\sim50$)、オリゴエ

チレングリコールビス[3-(ジメトキシフェニルシリル)プロピル]エーテル($n=2\sim50$)、オリゴエチレングリコールビス[3-(メトキシジメチルシリル)プロピル]エーテル($n=2\sim50$)、オリゴエチレングリコールビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]エーテル($n=2\sim50$)等を挙げることができる。

また、上記式(II)の含金属化合物としては、例えば、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラフェノキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジシラノール、メチルフェニルジエトキシシラン等が挙げられる。

上記式(1)のオリゴエチレンオキシド誘導体と式(II)の含金属化合物との反応は、無溶媒でまたは適当な溶媒中で、一般に約 -50°C でないし約 100°C 間の温度、好ましくは室温ないし約

60°C 間の温度で行なうことができる。その際の式(1)のオリゴエチレンオキシド誘導体と式(II)の含金属化合物との使用割合は特に制限はなく、反応生成物であるPEOSに望まれる特性等に応じて広範にわたり変えることができるが、一般的には、式(1)のオリゴエチレンオキシド誘導体1モル当り式(II)の含金属化合物を0.01 \sim 1.0モル、好ましくは0.1 \sim 1モルの割合で使用するのが好都合である。

上記式(1)のオリゴエチレンオキシド誘導体と式(II)の含金属化合物との反応は、通常、酸または塩基触媒の存在下反応を行うのが好ましい。かかる触媒としては、例えば、塩酸、硫酸等の鉱酸；トリフルオロ酢酸、パラトルエンスルホン酸等の有機酸；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム等の水酸化物、トリエチルアミン等のアミン類を用いることができる。これら触媒の使用量は特に制約はなく、いわゆる触媒量で十分である。

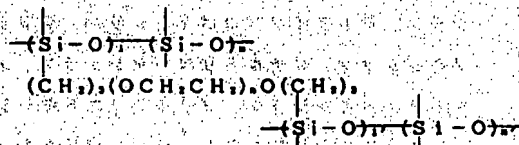
また、上記の反応は水の共存下に実施される。

その水の使用量は、一般に、式(1)のオリゴエチレンオキシド誘導体1モルに対して少なくとも0.1当量であり、大過剰に用いることも可能である。水は予め反応系内に添加しておいてもよく、或いは反応を含水雰囲気中で実施することにより反応の進行中に反応系内に吸収されるようにしてもよい。

上記反応に際して適宜用いられる有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類；アセトン、シクロヘキサノン等のケトン類；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化アルカン類等広い範囲から選ぶことができる。

以上に述べた式(1)のオリゴエチレンオキシド誘導体と式(II)の含金属化合物との反応によれば、その反応機構は正確にはわからないが、式(1)のオリゴエチレンオキシド誘導体と式(II)の含金属化合物が酸、または塩基存在下水の共存

下に加水分解され、シランポリオールを経て脱水縮合しがつ三次元的に架橋し、PEOSが生成するものと考えられる。また、生成するPEOSが架橋構造を有することは、原料の構造およびPEOSがいかなる溶媒に対しても不溶であることから推察できる。従って、生成するPEOSの構造は、例えばM=ケイ素原子の場合、主に下記の骨格を有すると考えられる。



本発明のPEOSの製造に際して出発原料として使用される前記式(1)のオリゴエチレンオキシド誘導体は、例えば下記反応式：



式中、Rはアルキル基またはアリル基を表わし、n、R¹、R²及びR³は前記の意味を有

なお、上記式(III)のオリゴエチレンオキシドアリルエーテルは、例えば、入手容易なオリゴエチレンオキシドと臭化アリルとの反応によりオリゴエチレンオキシドから高収率で製造することができ、或いは特開昭50-13496号公報に記載されている方法により製造することもできる。

本発明により提供されるPEOSは例えば膜状に成型したのち、支持塩を含浸させることにより固体電解質膜として使用することができる。また、該PEOSの製造を支持塩の共存下で実施することにより、直接、固体電解質膜として利用できる材料を得ることができる。その際に用いる支持塩としては、例えば、過塩素酸リチウム、リンフ化リチウム、砒素フ化リチウム、ヨウ化リチウム、臭化リチウム、リチウムテトラフルオロボラート、リチウムテトラフェニルボラート、トリフルオロ酢酸リチウム、メタンスルホン酸リチウム等のリチウム塩；過塩素酸ナトリウム、メタンスルホン酸ナトリウム等のナトリウム塩；過塩素酸カリウム、メタンスルホン酸カリウム等のカリ

する。

に従い、式(III)のオリゴエチレンオキシドアリルエーテルを式(IV)のヒドロシランと、触媒、例えば塩化白金酸、クロロトリス(トリフェニルフォスフィン)ロジウム等の遷移金属塩または錯体やアゾイソプロピロニトリル等のラジカル発生剤の存在下〔その使用量は通常式(III)のオリゴエチレンオキシドアリルエーテルに対し0.01~10モル%、特に0.1~1モル%の範囲が適当である〕に、無溶媒または適当な有機溶媒、例えばベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒などの中で、約-50℃ないし約100℃、好ましくは室温ないし約60℃の範囲内の温度において反応させることにより製造することができる。上記反応において、式(IV)のヒドロキシシランは式(III)のオリゴエチレンオキシドアリルエーテルに対し一般に1~5当量の割合で使用するのが好適である。〔本反応の詳細については後記参考例参照。〕

ウム塩等が挙げられる。これら支持塩は、PEOS製造の際に用いられる式(1)のオリゴエチレンオキシド誘導体に含まれるCH₂CH₂O単位に対し、CH₂CH₂O単位：支持塩(モル比)=200:1~3:1の範囲で用いることができるが、特に50:1~3:1の範囲が好ましい。

また、本発明のPEOSは、適当な高沸点溶媒の存在下で製造するか、または、製造後、高沸点溶媒に浸すことにより、その膜潤体を自己支持性膜として得ることができる。高沸点溶媒としては、例えばジオキサン、トリオキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶媒；アロピレンカーボナート、エチレンカーボナート等の炭酸エステル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド等のアミド類等を用いることができる。

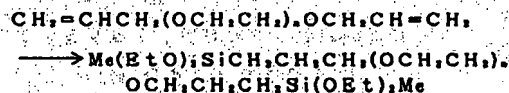
〔発明の効果〕

本発明のPEOSは、不純物として電気化学的

に活性なレドックス種を一切含まず、重合時に反応系内でイオンドーピングを行なうことにより、高イオン伝導性の膜として得ることができる。得られる膜は透明で、ゴム状弾性があるため、調光ガラス、ECDなどの固体電気化学素子用の電解質として好適である。

以下、実施例および参考例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例にのみ限定されるものではない。なお、Meはメチル基、Etはエチル基、Phはフェニル基をそれぞれ表わす。

参考例 1



ポリエチレングリコールジアリルエーテル(平均分子量680; $n=13$) 13.6g(20mmol)のトルエン100ml溶液にジエトキシメチルシラン6.72g(50mmol)、クロロジウムトリス(トリフェニルホスフィン)20mg(0.02

2g(20.0mmol)のトルエン50ml溶液にジエトキシメチルシラン6.7g(50mmol)、クロロジウムトリス(トリフェニルホスフィン)20mg(0.02mmol)を加え、80℃で一晩攪拌した。減圧濃縮後、得られた油状生成物をジエチルエーテル100mlに溶解し、少量のイオン交換樹脂(Amberlite CG-120)、活性炭を加え、室温で約1時間攪拌した。伊過、減圧濃縮によりジエチレングリコールビス[3-(ジエトキシメチルシリル)プロピル]エーテル7.90gを得た。収率87%。

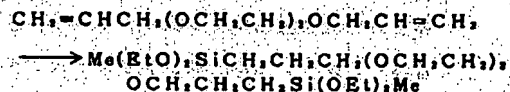
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta: 0.3(\text{s}, 8\text{H}), 0.6-1.3(\text{m}, 2\text{H}), 1.42(\text{t}, \text{J}=7\text{Hz}, 12\text{H}), 1.6-2.0(\text{m}, 4\text{H}), 3.6-3.9(\text{m}, 4\text{H}), 4.80(\text{q}, \text{J}=7\text{Hz}, 8\text{H})$.

$\text{IR}(\text{neat}): 2980, 2940, 2885, 1258, 1166, 1105, 1076, 952, 824, 796, 765\text{ cm}^{-1}$.

mmol)を加え、80℃で一晩攪拌した。減圧濃縮後、得られた油状生成物をジエチルエーテル80mlに溶解し、少量のイオン交換樹脂(Amberlite CG-120(登録商標))、活性炭を加え、室温で約1時間攪拌した。伊過、減圧濃縮により、ポリエチレングリコールビス[3-(ジエトキシメチルシリル)プロピル]エーテル13.4gを得た。収率71%(平均分子量950として)。 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta: 0.4-0.9(\text{m}, \text{Si-CH}_3), 1.10(\text{t}, \text{J}=7\text{Hz}, \text{CH}_3\text{CH}_2), 1.4-1.7(\text{m}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}), 3.2-4.0(\text{m}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}), 3.56(\text{s}, \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$.

$\text{IR}(\text{neat}): 2280, 1106, 948\text{ cm}^{-1}$.

参考例 2



ジエチレングリコールジアリルエーテル3.7

参考例 3



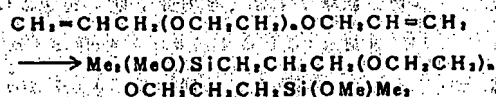
テトラエチレングリコールジアリルエーテル13.7g(50mmol)にジクロロフェニルシラン11.77g(120mmol)、塩化白金酸(0.1Mイソプロピルアルコール溶液)0.1ml(0.01mmol)を加え、室温で一時間、50℃で一晩攪拌した。得られた油状生成物をジエチルエーテル50ml、ヘキサン50mlに溶解し、メタノール5ml、トリエチルアミン5mlを加え、室温で5時間攪拌した。析出したアミン塩をろ別し、ろ液を減圧濃縮した。得られた油状生成物を再びジエチルエーテル50mlに溶解し少量のイオン交換樹脂(Amberlite CG-120)、活性炭を加え、室温で約1時間攪拌した。伊過、減圧濃縮によりテトラエチレングリコールビス[3-(ジメトキシフェニルシリル)プロピル]エーテル2.20gを得た。収率72%。

特開平1-182325 (6)

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \delta): 0.7-1.7(\text{m}, 8\text{H}), 3.2-4.2(\text{m}, 32\text{H}), 7.2-7.8(\text{m}, 10\text{H})$.

$\text{IR}(\text{neat}): 2950, 2890, 1189, 1120, 1086, 813, 740, 702\text{ cm}^{-1}$.

参考例 4



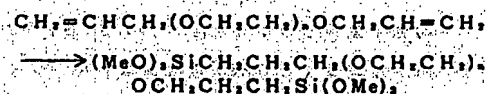
ポリエチレングリコールジアリルエーテル(平均分子量680; $n=13$) 3.40g(5.0mmol)のトルエン20ml溶液にメトキシジメチルシラン1.35g(15.0mmol)、塩化白金酸(1M イソプロピルアルコール溶液)0.1ml(0.01mmol)を加え、室温で一晩攪拌した。減圧濃縮後、得られた油状生成物をジエチルエーテル50mlに溶解し、メクソール5ml、トリエチルアミン5mlを加え、室温で5時間攪拌した。析出したアミン塩をろ別し、ろ液を減圧濃縮した。得られた油状

生成物を再びジエチルエーテル100mlに溶解し、少量のイオン交換樹脂(Amberlite CG-120)、活性炭を加え、室温で約1時間攪拌した。ろ過、減圧濃縮によりポリエチレングリコールビス[3-(メトキシジメチルシリル)プロピル]エーテル3.22gを得た。収率75%(平均分子量860として)。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \delta): 0.1-0.2(\text{m}, \text{Si-Me}), 0.5-1.3(\text{m}, \text{SiCH}_2), 1.8-2.2(\text{m}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2), 3.4-3.8(\text{m}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}), 3.8(\text{s}, \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})$.

$\text{IR}(\text{neat}): 2885, 1353, 1107, 1039, 940\text{ cm}^{-1}$.

参考例 5



ポリエチレングリコールジアリルエーテル(平均分子量680; $n=13$) 3.4g(5.0mmol)

のトリクロロシラン1.52ml(15.0mmol)の混合物に氷冷下塩化白金酸(0.1M イソプロピルアルコール溶液)0.1ml(0.01mmol)を加え、氷冷下1時間、室温で18時間攪拌した。減圧濃縮後、得られた油状生成物をジエチルエーテル80mlに溶解し、少量のイオン交換樹脂(Amberlite CG-120)、活性炭を加え、室温で約1時間攪拌した。以下、参考例4と同様にしてポリエチレングリコールビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]エーテル3.3gを得た。収率71%(平均分子量920として)。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \delta): 0.8-2.0(\text{m}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}), 3.52(\text{s}, \text{OMe}), 3.6-3.7(\text{m}, \text{CH}_2\text{O})$.

$\text{IR}(\text{neat}): 2950, 2880, 1460, 1353, 1192, 1090, 950, 826, 788\text{ cm}^{-1}$.

参考例 6



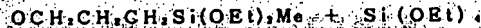
テトラエチレングリコールアリルメチルエーテル4.96g(2.0mmol)のトルエン100ml溶液にジエトキシメチルシラン3.36g(25mmol)、クロロジウムトリス(トリフェニルホスフィン)10mg(0.01mmol)を加え、80℃で一晩攪拌した。溶液を減圧濃縮後、減圧蒸留によりテトラエチレングリコール[3-(ジエトキシメチルシリル)プロピル]メチルエーテル6.72gを得た。収率88%。

bp: 150℃/0.1mm

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \delta): 0.11(\text{s}, 3\text{H}), 0.8-0.9(\text{m}, 2\text{H}), 1.40(\text{t}, J=7\text{ Hz}, 8\text{H}), 1.4-1.9(\text{m}, 2\text{H}), 3.33(\text{s}, 3\text{H}), 3.35-4.1(\text{m}, 22\text{H})$.

$\text{IR}(\text{neat}): 2890, 1256, 1107, 1080, 949, 826, 799, 767\text{ cm}^{-1}$.

実施例 1



→PEOS

参考例1で得たポリエチレングリコールビス

〔3-(ジエトキシメチルシリル)プロピル〕

エーテル(平均分子量950; $n=1.3$) 4.74

mg (0.5 mmol)、テトラエトキシシラン 21 mg

(0.1 mmol)、過塩素酸リチウム 3.8 mg (0.

71 mmol)をアセトン10 mlに溶解し、過塩素酸2

滴を加えた。この溶液を底面4 cm×4 cmのテフロン

製の器(水準器を用い底面を水平に保った)に

注ぎ、全体をシャーレーで覆った。シャーレーは

溶液が自然蒸発するよう、床面との間に若干の隙

間をあけた。このものを室温で3日間放置するこ

とにより均一なゴム状無色透明膜を得た。この膜

をさらに3日間室温で真空乾燥し、より弾性の大

きいゴム状無色透明膜を得た。

得られた膜の物性値

イオン伝導度: $\sigma = 1.4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} (25^\circ\text{C})$ 引張り強度: 7.9 kg/cm^2

破断伸び: 25 %

実施例 2-2.2

参考例1〜5で得たポリエチレングリコールビ

ス〔3-シリルプロピル〕エーテル〔1〕を用い、

実施例1と同様にしてPEOS膜を作成した。試

薬の量、反応条件、および得られた膜のイオン伝

導度等を下記表-1にまとめて示す。

表-1: PSEO膜のイオン伝導度

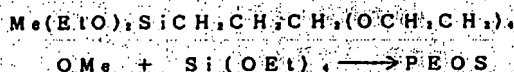
実施例	(R ¹), R ² , Si	n	[1]:[2]	0:Li ⁺	$\sigma (\text{S/cm}, 25^\circ\text{C})$
2	Me(EtO) ₂ Si 13 Si(OEt) ₄	13	5:1	10:1	0.21×10^{-4}
3	Me(EtO) ₂ Si 13 Si(OEt) ₄	13	5:1 ^{a)}	10:1	0.23×10^{-4}
4	Me(EtO) ₂ Si 13 Si(OEt) ₄	13	5:1	15:1	0.49×10^{-4}
5	Me(EtO) ₂ Si 13 Si(OEt) ₄	13	5:1	40:1	1.3×10^{-4}
6	Me(EtO) ₂ Si 13 MeSi(OEt) ₃	13	5:1	10:1	0.40×10^{-4}
7	Me(EtO) ₂ Si 13 MeSi(OEt) ₃	13	5:1	20:1	1.3×10^{-4}
8	Me(EtO) ₂ Si 13 Me ₂ Si(OEt) ₂	13	5:1	20:1	0.51×10^{-4}
9	Me(EtO) ₂ Si 13 Me ₂ Si(OEt) ₂	13	1:1	20:1	1.0×10^{-4}
10	Me(EtO) ₂ Si 13 Me ₂ Si(OEt) ₂	13	5:1	40:1	0.57×10^{-4}
11	Me(EtO) ₂ Si 13 Ph ₂ Si(OH) ₂	13	5:1	10:1	0.77×10^{-4}
12	Me(EtO) ₂ Si 13 Ti(OEt) ₄	13	5:1	10:1	0.22×10^{-4}
13	Me(EtO) ₂ Si 13 Si(OEt) ₄	13	5:1	10:1	0.97×10^{-4}

表-1: PSEO膜のイオン伝導度(続き)

実施例	(R ¹), R ² , Si	n	[1]:[2]	0:Li ⁺	$\sigma (\text{S/cm}, 25^\circ\text{C})$
14	Me(EtO) ₂ Si 13 Si(OEt) ₄	13	2:1	10:1	0.32×10^{-4}
15	Me(EtO) ₂ Si 13 Si(OEt) ₄	13	5:1	10:1 ^{b)}	0.17×10^{-4}
16	Me(EtO) ₂ Si 13 Si(OEt) ₄	13	5:1	10:1 ^{c)}	0.09×10^{-4}
17	Me(EtO) ₂ Si 13 Si(OEt) ₄	13	2:1	10:1	0.32×10^{-4}
18	(MeO) ₂ Si 13 Me ₂ Si(OEt) ₂	13	5:1	20:1	0.42×10^{-4}
19	Ph(MeO) ₂ Si 4 Si(OEt) ₄	4	5:1	10:1	0.95×10^{-4}
20	Me(EtO) ₂ Si 2 Si(OEt) ₄	2	5:1	5:1	0.11×10^{-4}
21	Me(EtO) ₂ Si 2 Si(OEt) ₄	2	5:1	3:1	0.09×10^{-4}
22	Me(EtO) ₂ Si 13 Me ₂ Si(OEt) ₂	13	5:1	---	---

^{a)} CH₃CH₂O単位: Li⁺塩、^{b)} HClの代わりにCF₃COOHを用いて重合させた。^{c)} LiClO₄の代わりにLiAsF₆を用いた。^{d)} LiClO₄の代わりにLiPF₆を用いた。^{e)} 支持塩を添加せず。^{f)} 得られたPEOS膜の物性値: 引張り強度: 7.5 kg/cm^2 ; 破断伸び: 25 %。

実施例 23



参考例6で得たテトラエチレングリコール

[3-(ジエトキシメチルシリル)プロピル]メチルエーテル382mg (1.0mmol)、テトラエトキシシラン210mg (1.0mmol)、過塩素酸リチウム21mg (0.2mmol)をアセトン10mlに溶解し、過塩素酸2滴を加えた。以下、実施例1と同様にしてゴム状無色透明膜を得た。

得られた膜の物性値

イオン伝導度： $\sigma = 0.81 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25℃)引張り強度：2.8 kg/cm²

破断時伸び：2.3%

実施例 24

参考例1で得たポリエチレングリコールビス

[3-(ジエトキシメチルシリル)プロピル]エーテル(平均分子量950；n=13)474mg (0.5mmol)、ジメチルジエトキシシラン15mg (0.1mmol)、テトラエチレングリコー

参考例 7

実施例2で得たPEOS膜をアロピレンカーボナート(PC)に室温で一晩浸した。得られた副産物をろ紙に挟み、五酸化リン存在下、デシケーター中で約30分間放置した。このようにして得た膜は、初めに用いた膜の2.60%の重量を示した。

イオン伝導度： $\sigma = 8.8 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (室温)

参考例 8

実施例22で得たPEOS膜を、過塩素酸リチウム(メタノール溶液、1モル/l)に浸漬し、室温で一晩放置した。この膜を3日間真空乾燥することにより、イオン伝導性を有するPEOS膜を得た。

イオン伝導度： $\sigma = 1.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25℃)

参考例 9

実施例1で得た固体電解質を用い、電着PB(フルシアンプルー)および蒸着WO₃を対向極とした透過型ECDセルを作成した(第1図参照)。

このセルを用い、PBを作用極として+1.0

ルジメチルエーテル(TG)0.1g、過塩素酸リチウム0.1gをアセトン10mlに溶解し、過塩素酸2滴を加えた。以下、実施例1と同様にしてTGを保持したPEOS膜(0.6g)を自立性膜として得た。

得られた膜の物性値

イオン伝導度： $\sigma = 0.52 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25℃)引張り強度：5.6 kg/cm²

破断時伸び：2.7%

実施例 25-32

実施例24と同一の条件下、TGの量のみ異なる膜を作製した。TGの保持量とイオン伝導度を下記表-2に示す。

表-2. TG含有PEOS膜のイオン伝導度

実施例	TGの含有量 ¹⁾	σ (S/cm, 25℃)
25	40	0.09×10^{-4}
26	80	0.56×10^{-4}
27	100	0.91×10^{-4}
28	120	1.6×10^{-4}
29	140	3.8×10^{-4}
30	160	5.4×10^{-4}
31	200	8.3×10^{-4}
32	240	2.7×10^{-4}

¹⁾ PEOS膜に対する重量%

から-1.0Vで着消色を行なった。このセルの応答速度(電気量の半減期 $t_{1/2}$)は以下のとおりであった。

消色時： $t_{1/2} = 1.6 \text{ s}$ 着色時： $t_{1/2} = 2.1 \text{ s}$

4. 図面の簡単な説明

第1図は参考例19で用いた透明型ECDセルの断面図である。

PEOSの膜厚：100μm

PBの電増量：8ミクロン/cm²PB、WO₃の反応面積：2cm×2cm

1：ガラス

2：ITO(インジウムチンオキシド)電極

3：電着PB(フルシアンプルー)

4：実施例1で得たPEOS

5：WO₃(酸化タングステン)

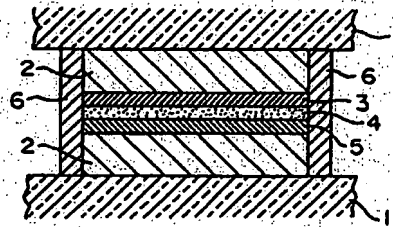
6：シール

出 願 人 財団法人 相模中央化学研究所

代 理 人 弁理士 小田島 平

同 弁理士 江 角 洋 治





第 1 図